

(12) **DEMANDE DE BREVET EUROPEEN**

(21) Numéro de dépôt: 80420119.2

(22) Date de dépôt: 05.11.80

(51) Int. Cl.³ **H 01 L 23/28**
H 01 L 23/30, H 01 L 21/312
H 01 C 1/034, H 01 G 1/02
C 08 G 73/12

(30) Priorité: 09.11.79 FR 7928145

(43) Date de publication de la demande:
20.05.81 Bulletin 81/20

(84) Etats Contractants Désignés:
BE CH DE FR GB IT LI LU NL SE.

(71) Demandeur: RHONE-POULENC INDUSTRIES
22, avenue Montaigne
F-75008 Paris(FR)

(72) Inventeur: Laurent, Serge
40, rue Alsace-Lorraine
F-69500 Bron(FR)

(74) Mandataire: Trolliet, Maurice et al,
RHONE-POULENC INDUSTRIES Centre de Recherches
des Carrières Service Brevets
F-69190 Saint-Fons(FR)

(54) Procédé d'encapsulation de composants électroniques à l'aide d'une matière moulable à base d'un prépolymère thermodurcissable et les articles obtenus selon ce procédé.

(57) L'invention concerne un procédé d'encapsulation de composants électroniques à l'aide d'une matière à mouler à base d'un prépolymère thermodurcissable.

La caractéristique dudit procédé réside dans le fait que la matière à mouler comprend : (a) un prépolymère de bis-imide et de polyamine (b) un initiateur de polymérisation radicalaire, et (c) des charges. Le procédé de l'invention est conduit en faisant appel aux méthodes de moulage par transfert ou par injection.

Les articles composites obtenus présentent des propriétés mécaniques et une stabilité thermique élevées.

PROCEDE D'ENCAPSULATION DE COMPOSANTS ELECTRONIQUES A L'AIDE
D'UNE MATIERE MOULABLE A BASE D'UN PREPOLYMERE THERMOCURCISSABLE
ET LES ARTICLES OBTENUS SELON CE PROCEDE

05

La présente invention concerne un procédé d'encapsulation d'au moins un composant électronique à l'aide d'une matière moulable à base d'un prépolymère thermocurcissable. Plus précisément la présente invention a trait à un procédé d'encapsulation
10 par mise en oeuvre des méthodes de moulage par transfert basse pression et par injection. La présente invention concerne également les articles composites obtenus par application de ce procédé.

Par "encapsulation" on désigne un procédé dans lequel le composant électronique est :

15 . soit totalement recouvert par la matière à mouler qui joue alors le rôle d'enveloppe ou de boîtier ;

. soit, lorsque le composant est en contact direct par une de ses surfaces avec un support, partiellement recouvert par la matière à mouler qui joue alors le rôle d'un capot pour les surfaces
20 qui ne sont pas en contact avec le support.

Le procédé d'encapsulation par transfert est une méthode d'enrobage bien connue et très répandue car elle permet une productivité élevée et par conséquent la réduction des coûts de production. Ce procédé consiste à la mise en place des composants à
25 encapsuler dans les cavités d'un moule chauffé, à l'introduction de la matière à mouler dans les cavités à l'aide d'un piston. Afin de ne pas dégrader les composants électroniques il est recommandé d'opérer le moulage à une température généralement comprise entre 130° et 200°C et sous une pression qui se situe généralement au-dessous de 80 kg/cm².
30 Pour des raisons de productivité, il est avantageux que le cycle de moulage puisse se dérouler en un temps court qui n'excède pas 3 minutes.

Le moulage par injection est une méthode voisine également connue dans laquelle la matière à mouler amenée à l'état
35 fondu est poussée directement dans les cavités à l'aide d'une vis

extrudeuse.

Ces méthodes de moulage requièrent l'emploi d'une matière à mouler qui doit présenter, dans les conditions de températures qui président au moulage, une viscosité et un temps de
05 gélification qui se situent à des valeurs bien déterminées. En effet une haute viscosité peut endommager les composants électroniques alors qu'une trop faible viscosité peut être la cause de porosité.

Le temps de gélification doit correspondre très précisément à des valeurs qui permettent d'effectuer sans difficulté
10 chaque cycle de moulage dans la courte période mentionnée ci-avant. Un temps de gélification trop court pourra entraîner un remplissage incomplet des cavités alors qu'une gélification trop longue pourra être à l'origine d'un écoulement de la matière à mouler entre les plans de joint de moule. Ces effets de bavures nécessiteront un
15 travail complètementaire de nettoyage coûteux et délicat. Un bon équilibre des paramètres de viscosité et temps de gélification est donc essentiel pour une production économique.

D'autres caractéristiques sont exigées encore pour la matière à mouler. Elles résident dans les points suivants :

- 20 . l'ininflammabilité et la non toxicité ;
- . la pureté chimique ;
- . une tenue thermique élevée alliée à de bonnes propriétés électriques et une excellente stabilité dimensionnelle ;
- . une bonne résistance mécanique ;
- 25 . une bonne adhérence sur divers supports, notamment vis à vis des substrats métalliques (par exemple : les semelles métalliques avec lesquelles les composants électroniques peuvent être en contact ; les fils de connexion).

Les matières à mouler actuellement commercialisées sont
30 essentiellement des résines époxydes et des résines silicones. Mais bien que leurs caractéristiques en matière de viscosité et de temps de gélification puissent être bien adaptées aux conditions de moulages indiquées ci-avant, ces résines ne satisfont pas encore totalement sur certains points les fabricants de composants électroniques, notamment
35 les fabricants de composants actifs de puissance tels que par exemple

les diodes, les transistors, les circuits intégrés et les fabricants de composants passifs tels que par exemple les bobinages, les redresseurs, les ferrites, les condensateurs, les résistances, les connecteurs. Un problème important qu'il convient habituellement de résoudre dans le domaine de l'encapsulation des composants de puissance, qui sont, comme on le sait, des matériaux en général assez sensibles à la pollution atmosphérique, réside dans la nécessité de pouvoir disposer d'une matière à mouler qui présente un très bon niveau de propriétés en matière de tenue thermique et de résistance mécanique en flexion ; ces propriétés conditionnement en effet à la fois l'étanchéité des boîtiers ou capots et leur adhérence sur des substrats métalliques.

Les résines époxydes qui possèdent des coefficients de dilatation élevés sont à la limite de leurs possibilités thermiques et les silicones manquent de propriétés mécaniques en flexion, fissurent et adhèrent mal aux substrats métalliques.

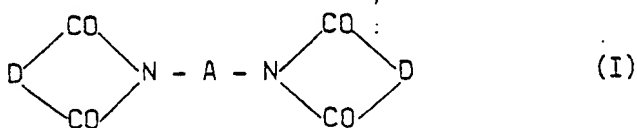
Il a maintenant été trouvé et c'est ce qui constitue l'objet de la présente invention, un procédé d'encapsulation de composants électroniques qui met en oeuvre une matière à mouler répondant parfaitement aux demandes des utilisateurs.

Plus spécifiquement, la présente invention se rapporte à un procédé d'encapsulation, en utilisant les méthodes de moulage par transfert ou par injection, d'au moins un composant électronique soit de type actif soit de type passif, ce procédé étant caractérisé en ce que la matière à mouler comprend en tout ou partie :

(a) un prépolymère thermodurcissable qui est préparé par réaction :

- d'un bis-imide de formule générale :

30



dans laquelle D représente un radical organique divalent contenant une double liaison oléfinique carbone-carbone et A est un radical

35

organique divalent possédant de 2 à 30 atomes de carbone,
- avec une polyamine de formule générale :



05

dans laquelle x est un nombre entier au moins égal à 2 et R représente un radical organique de valence x, la quantité de bis-imide étant de 0,55 à 25 moles par groupements molaires NH_2 apporté par la polyamine ;

10

(b) un initiateur de polymérisation radicalaire ;
et (c) des charges.

Plus spécifiquement encore la présente invention se rapporte à un procédé d'encapsulation qui met en oeuvre une matière à mouler comprenant, comme prépolymère thermodurcissable, un prépolymère

15 (a) répondant aux particularités suivantes :

α) il présente un point de ramollissement compris entre 50°C et 120°C ;

20 β) l'évolution du module de la raideur complexe dudit prépolymère en fonction du temps, lorsqu'il est soumis à une opération de réticulation à 170°C, est telle qu'au bout de 5 minutes, ledit module est compris entre 3.10^4 et 10^7 N/m et qu'au bout de 15 minutes, il s'élève à des valeurs comprises entre 3.10^5 et 3.10^7 N/m.

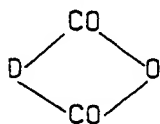
25 On appelle point de ramollissement, la température approximative à laquelle une baguette de verre peut s'enfoncer facilement de quelques millimètres dans le prépolymère.

30 Le module de la raideur complexe est une caractéristique dynamique du prépolymère qui est mesurée à l'aide du viscoélasticimètre connu dans le commerce sous le nom METRAYIB. Le principe de fonctionnement de cet appareil consiste à soumettre un échantillon du prépolymère à une déformation sinusoïdale d'amplitude réglable et à déterminer la force transmise à l'échantillon. La valeur du module de la raideur complexe (exprimée en Newton/mètre) est élaborée directement par l'appareil à partir des mesures de la force
35 transmise à l'échantillon et de l'amplitude du mouvement de

déformation. Plus le degré de réticulation du prépolymère est élevé, plus la force transmise est forte et plus le corps est raide.

L'évolution de la raideur en fonction du temps permet donc de caractériser le prépolymère du point de vue de sa cinétique de
 05 réticulation de l'état liquide à l'état solide. La cellule de mesure utilisée est celle habituellement destinée à l'étude des liquides. Pour déterminer la valeur du module de la raideur complexe on doit prendre soin à ce que la température de la cellule soit parfaitement
 10 régulée de manière à ce qu'elle ne s'écarte pas de plus de 2°C ou 3°C de part et d'autre de la température de réticulation choisie.

Dans la formule (I), le symbole D dérive d'un anhydride d'acide éthylénique dicarboxylique de formule générale :



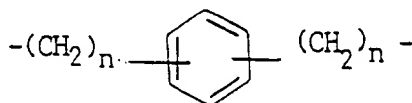
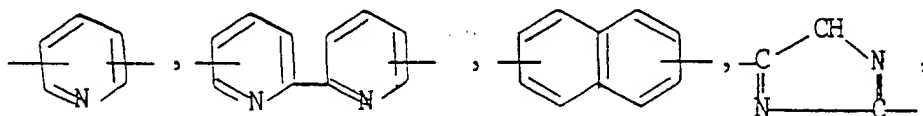
(III)

15

qui peut être l'anhydride maléique, l'anhydride citraconique, l'anhydride itaconique, l'anhydride pyrocinchonique, l'anhydride dichloromaléique ainsi que les produits de réactions de Diels-Adler entre l'un de ces anhydrides avec un diène acyclique, alicyclique ou
 20 hétérocyclique. En ce qui concerne les anhydrides qui résultent d'une synthèse diénique, on peut par exemple se reporter au volume IV de l'ouvrage intitulé "Organic Reactions" (1948, John Wiley and Sons, Inc. New-York) pages 1 à 173 ; on mentionnera en particulier l'anhydride tétrahydrophthalique et l'anhydride endométhylène
 25 tétrahydrophthalique.

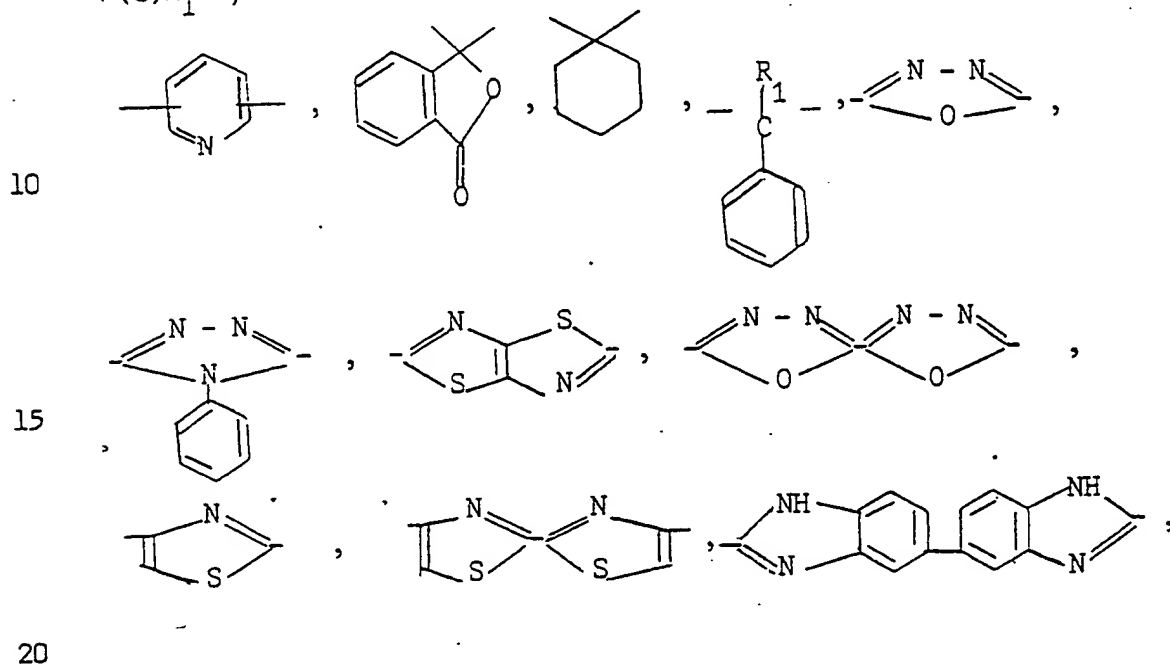
Le symbole A peut représenter un radical alkylène, linéaire ou ramifié, ayant moins de 13 atomes de carbone ; un radical phénylène ; un radical cyclohexylène ; un radical ayant l'une des formules suivantes :

30



35

où n représente un nombre entier de 1 à 3. Le symbole A peut également comprendre plusieurs radicaux phénylène ou cyclohexylène reliés entre eux par un lien valentiel simple ou un atome ou groupement inerte tel que : - O - , - S - , un groupement alkylène ayant de 1 à 3 atomes de
 05 carbone, - CO - , - SO₂ - , -NR₁- , - N = N - , - CONH - , - COO - ,
 - P(O)R₁- , - CONH - X - NHCO - ,



où R₁ représente un atome d'hydrogène, un radical alkyle ayant de 1
 25 à 4 atomes de carbone, un radical phényle ou cyclohexyle et X
 représente un radical alkylène ayant moins de 13 atomes de carbone.

En outre, les divers radicaux phénylène ou cyclohexylène peuvent être substitués par des groupements méthyle.

A titre d'exemples spécifiques de bis-imide (I) on peut
 30 citer :

- le N,N'-éthylène bis-maléimide
- le N,N'-hexaméthylène bis-maléimide
- le N, N'-méthaphénylène bis-maléimide
- le N,N'-paraphénylène bis-maléimide
- 35 - le N,N'-4,4'-diphénylméthane bis-maléimide

- le N,N'-4,4'-diphényléther bis-maléimide
- le N,N'-4,4'-diphénysulfone bis-maléimide
- le N,N'-4,4'-dicyclohexexylméthane bis-maléimide
- le N,N'-4,4'-diphényl-3,5 pyridine bis-maléimide
- 05 - le N,N'-pyridinediyle-2,6 bis-maléimide
- le N,N'- α,α' -4,4'-diméthylène cyclohexane bis-maléimide
- le N,N'-métaxylylène bis-maléimide
- le N,N'-paraxylylène bis-maléimide
- le N,N'-4,4'-diphénylcyclohexane bis-maléimide
- 10 - le N,N'-4,4'-diphénylméthane bis-citraconimide
- le N,N'-4,4'-diphényl-1,1 propane bis-maléimide
- le N,N'-4,4'-triphényl-1,1,1, éthane bis-maléimide
- le N,N'-4,4'-triphénylméthane bis-maléimide
- le N,N'-3,5-triazole-1,2,4 bis-maléimide
- 15 - le N,N'-4,4'-biphénylène bis-maléimide

Ces bis-imides peuvent être préparés par application des méthodes décrites dans les brevets français N° 2 055 969, 2 201 289 et dans le brevet belge N° 869 612.

La polyamine (II) peut être une diamine biprimaire de
20 formule générale :



dans laquelle le symbole E représente l'un des radicaux que représente le radical A. Comme exemple de diamines biprimaires utilisables pour la préparation du prépolymère, on peut citer : le diamino-4,4'

25 dicyclohexylméthane ; le diamino-1,4 cyclohexane ; la diamino-2,6 pyridine ; la métaphényle diamine ; la paraphénylène diamine ; le diamino-4,4' diphénylméthane ; le bis(amino-4 phényle)2,2 Propane ; la benzidine ; l'oxyde de diamino-4,4' phényle ; le sulfure de diamino-4,4' phényle ; le diamino-4,4' diphénysulfone ; l'oxyde de

30 bis(amino-4 phényl) méthylphosphine ; l'oxyde de bis(amino-4 phényl) phénylphosphine ; la N,N'-bis (amino-4 phényl)méthylamine ; le diamino-1,5 naphtalène ; l'hexaméthylène diamine ; le diamino-6,6' bipyridyle-2,2' ; la diamino-4,4' benzophénone ; le diamino-4,4' azobenzène ; le bis (amino-4 phényl)phénylméthane ; le bis(amino-4

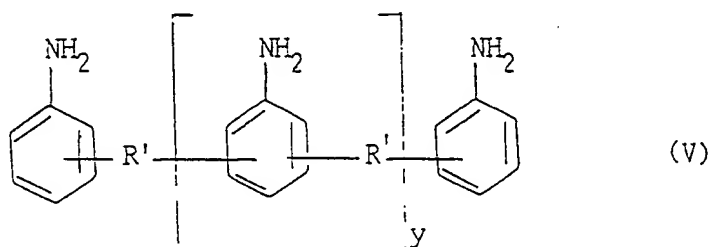
35 phényl)-1,1 cyclohexane ; le bis(m-aminophényl)-2,5 oxadiazole-1,3,4 ;

- le bis(p-aminophényl)-2,5 oxadiazole-1,3,4 ; le bis(m-aminophényl)-2,5 thiazolo(4,5-d) thiazole ; le di(m-amino-phényl)-5,5'bis(oxadiazolyle-1,3,4)-2,2' ; le bis(p-amino-phényl)-4,4' bithiazole-2,2' ; le
- 05 m-bis(p-aminophényl-4)thiazolyl-2 benzène ; le bis(m-aminophényl)-2,2'bibenzimidazole-5,5' ; le diamino-4,4'benzanilide ; le diamino-4,4'benzoate de phényle ; la N,N'-bis(amino-4 benzoyl)p-phénylène diamine ; le bis(m-aminophényl)-3,5 phényl-4 triazolo-1,2,4 ; le
- 10 N,N'-bis(p-amino-benzoyl)diamino-4,4' diphénylméthane ; le bis p-(amino-4 phénoxy)benzène ; le diamino-3,5 triazole-1,2,4 ; le bis(amino-4 phényl)-1,1 phényl-1 éthane ; la bis(amino-4 phényl)-3,5 pyridine ; le bis(amino-4 méthyle-3 phényl)-1,1 cyclohexane.

- 15 Parmi les polyamines (II) autres que les diamines briprimaires, on utilisera de préférence celles qui ont moins de 50 atomes de carbone et qui possèdent de 3 à 5 groupements NH_2 par molécule. Les groupements NH_2 peuvent être portés par un noyau benzénique éventuellement substitué par des groupements méthyle, un
- 20 noyau naphthalénique, pyridinique ou triazinique ; ils peuvent également être portés par plusieurs noyaux benzéniques reliés entre eux par un lien valentiel simple ou par un atome ou groupement inerte qui peut être l'un de ceux décrits ci-avant dans le cadre de la
- définition du symbole A ou bien $-\text{N}-$; $-\text{CH}-$; $-\text{OP}(\text{O})\text{O}-$; $-\text{P}(\text{O})-$. Comme

- 25 exemples de telles polyamines, on peut citer : le triamino-1,2,4 benzène ; le triamino-1,3,5 benzène ; le triamino-2,4,6 toluène ; le triamino-2,4,6 triméthyl-1,3,5 benzène ; le triamino-1,3,7 naphthalène ; le triamino-2,4,4' diphényle ; le triamino-2,4,4' diphénylméthane ;
- 30 la triamino-2,4,4' diphénylsulfone ; la triamino-2,4,4' benzophénone ; le triamino-2,4,4' méthyl-3 diphénylméthane ; la N,N,N-tri(amino-4 phényl)amine ; le tri(amino-4 phényl)méthane ; le triamino-4,4',4" orthophosphate de phényle ; l'oxyde de tri(amino-1 phényl) phosphine ; le triamino-3,5,4' benzanilide ; la mélamine ; la tétraamino-3,5,3',5'
- 35 benzophénone ; la tétraamino-1,2,4,5 benzène ; le tétraamino-2,3,6,7

naphtalène ; la diamino-3,3' benzidine ; le tétraamino-3,3',4,4' oxyde de phényle ; le tétraamino-3,3',4,4' diphénylméthane ; la tétraamino-3,3',4,4' diphénysulfone ; le bis(diamino-3,4' phényl)-3,5 pyridine ; la triamino-2,4,6 pyridine ; le triamino-2,4,4' oxyde de phényle ; les oligomères de formule moyenne :



15 dans laquelle y représente un nombre allant de 0,1 à 2 environ et R' représente un radical hydrocarboné divalent, ayant de 1 à 8 atomes de carbone et dérivant d'un aldéhyde ou d'une cétone de formule générale :



20 dans laquelle l'atome d'oxygène est lié à un atome de carbone du radical R' ; des aldéhydes et des cétones typique sont le formol, l'acétaldéhyde, le benzaldéhyde, l'oenanthal, l'acétone, la méthyléthylcétone, l'hexanone-2, la cyclohexanone, l'acétophénone. Ces oligomères à groupements amino peuvent être obtenus selon des procédés connus tels que ceux qui sont décrits dans les brevets français

25 1 430 977, 1 481 935 et 1 533 696 ; les mélanges bruts d'oligomères obtenus conformément à ces procédés peuvent être enrichis en l'un ou plusieurs de leurs constituants, par exemple par distillation sous pression réduite.

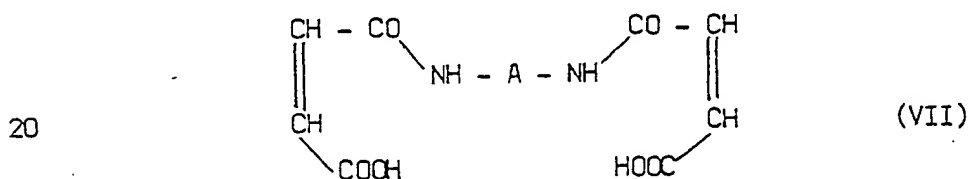
30 On utilise de préférence dans l'invention un prépolymère issu du N,N'-4,4'-diphénylméthane bis-maléimide et du diamino-4,4' diphénylméthane.

La préparation du prépolymère (a) qui répond aux caractéristiques α) et β) mentionnées ci-avant peut s'effectuer de différentes manières. On citera notamment la manière qui consiste à

35 chauffer, entre 50° et 200°C, le bis-imide (I) et la polyamide (II) en

opérant en présence d'un mono- ou polyacide oxygéné d'origine organique dont l'une au moins des fonctions acide possèdent une constante d'ionisation dans l'eau, pK_a , inférieure à 5 ; on peut opérer également en présence d'un mélange de deux ou de plus de deux
 05 de ces acides. Il peut s'agir d'acides mono- ou polycarboxyliques, ceux-ci pouvant être de structure simple ou posséder des groupements qui ne perturbent pas la réaction entre le bis-imide (I) et la polyamine (II). Comme acide, on mentionnera :

- 10 . l'acide acétique ;
- . l'acide monochloro-acétique ;
- . l'acide dichloro-acétique ;
- . l'acide fumarique ;
- . l'acide maléique ;
- . l'acide trimellique ;
- 15 . l'acide phtalique (ortho, méta ou para) ;
- . un acide bis-maléamique de formule :



dans laquelle le symbole A a la signification donnée ci-avant pour la formule (I) ;

- 25 . un acide monoaléamique de formule :



30 dans laquelle le symbole G représente : un radical alkyle, linéaire ou ramifié, renfermant de 1 à 10 atomes de carbone ; un radical aryle comme phényle, éventuellement substitué par un plusieurs groupes alkyle comme méthyle ; ou un radical de formule $-\text{E}-\text{NH}_2$ dans laquelle le symbole E a la signification donnée ci-avant pour la formule (IV).

35 A titre d'exemples spécifiques d'acides de formule (VII)

et (VIII) on peut citer :

- l'acide N,N'-éthylène bis-maléamique,
- l'acide N,N'-hexaméthylène bis-maléamique,
- l'acide N,N'-métaphénylène bis-maléamique,
- 05 - l'acide N,N'-paraphénylène bis-maléamique,
- l'acide N,N'-4,4'-diphénylméthane bis-maléamique,
- l'acide N,N'-4,4'-diphényléther bis-maléamique,
- l'acide N,N'-4,4'-diphénysulfone bis-maléamique,
- l'acide N,N'-4,4'-dicyclohexylméthane bis-maléamique,
- 10 - l'acide N,N'-4,4'-diphénysulfure bis-maléamique,
- l'acide N,N'-4,4'-diphénylène bis-maléamique,
- l'acide N,N'-4,4'-benzophénone bis-maléamique,
- l'acide N,N'-4,4'-azobenzène bis-maléamique,
- l'acide N,N'-4,4'-triphénylméthane bis-maléamique,
- 15 - l'acide N-butyl monomaléamique,
- l'acide N-phényl monomaléamique,
- l'acide N-tolyl monomaléamique,
- l'acide N-4-(amino-4')diphénylméthane monomaléamique.

Les acides maléamiques précités peuvent être préparés
 20 selon les procédés connus, et, à ce sujet, on peut par exemple se
 reporter à l'ouvrage de L.A. FLETT et W.H. GARDNER, intitulé "Maleic
 Anhydride Derivatives" (1952, John WILEY and Sons, Inc., New-York),
 pages 104 et 105. Les acides monomaléamiques sont aisément obtenus par
 introduction d'anhydride maléique dans un excès molaire d'amine
 25 $G-NH_2$ ou $E-(NH_2)_2$ en solution dans un hydrocarbure tel que
 benzène, heptane ou cyclohexane.

Quand on choisit de mettre en oeuvre un prépolymère issu
 du N,N-4,4'-diphénylméthane bis-maléimide et du diamino-4,4'
 diphénylméthane, les acides préférés sont les acides maléique et/ou
 30 N,N'-4,4'-diphénylméthane bis-maléamique et/ou N-4-(amino-4')
 diphénylméthane monomaléamique. Le mélange de ces acides convient tout
 particulièrement bien.

On emploie généralement des quantités pondérales d'acide
 ou de mélange d'acides qui représentent de 0,5 à 5 % par rapport au
 35 poids du bis-imide (I) mis en oeuvre. Des quantités comprises entre

1 % et 4 % conviennent tout particulièrement bien.

La préparation du prépolymère peut être effectuée en masse en chauffant le mélange réactionnel préalablement soumis à un mélange intime à l'aide des techniques conventionnelles.

- 05 La préparation du prépolymère peut être effectuée aussi au sein d'un solvant polaire tel que crésol, diméthylformamide, N-méthyl-pyrrolidone, diméthylacétamide, chlorobenzène. Il doit être entendu que l'on peut utiliser un bis-imide ou bien un mélange de plusieurs bis-imides. De même, il va de soi que par le terme
- 10 polyamine, on entend également désigner des mélanges de polyamines de même fonctionnalité, ou bien encore des mélanges de polyamines dont au moins deux possèdent des fonctionnalités différentes. On utilise généralement une ou plusieurs diamines biprimaires éventuellement en association avec une ou plusieurs polyamines de fonctionnalité
- 15 supérieure et pouvant représenter, en poids, jusqu'à 50 % du poids des diamines engagées. On choisit de préférence les quantités de réactifs telles que l'on ait de 0,6 à 2,5 moles de bis-imide par groupement molaire NH_2 apporté par la polyamine.

- Le constituant (b) de la matière à mouler utilisé dans
- 20 le procédé selon l'invention consiste en un initiateur radicalaire connu. L'initiateur peut être un composé peroxydique, tel que le peroxyde de dilauroyle, le peroxyde de dicumyle, le peroxyde de ditertiobutyle, le peroxyde mixte de t.butyle et de cumyle, le diméthyl-2,5 di(t.butylperoxy)-2,5 hexyne-3. Il peut s'agir aussi d'un
- 25 composé diazo tel que l' α, α -azo-bis-isobutyronitrile. On utilise de préférence un peroxyde organique. La quantité d'initiateur représente de préférence 0,5 à 5 % du poids de prépolymère (a).

- Il convient de noter que l'initiateur radicalaire peut être incorporé dans la matière à mouler, et il s'agit là d'une mesure
- 30 préférentielle, sous forme de mélange avec une huile organopolysiloxanique ou avec une association comprenant une huile et une résine organopolysiloxanique (ce mélange a généralement l'aspect d'une suspension). Les huiles et résines qui conviennent sont notamment celles décrites dans le brevet français N° 2 205 552. On
- 35 notera que convient tout particulièrement bien l'association d'huile

organopolysiloxanique de viscosité comprise entre 10 et 10 000 cPo à 20° avec une résine méthylpolysiloxanique composée essentiellement de motifs triméthylsiloxo et de motifs SiO_2 , le rapport nombre de groupement méthyl/nombre d'atome de silicium étant généralement
05 compris entre 0,8/1 et 1,5/1 et de préférence entre 1,1/1 et 1,3/1. Ces résines peuvent être préparées par exemple par cohydrolyse de $(\text{CH}_3)_3\text{SiL}$ et de SiL_4 , formules dans lesquelles le symbole L représente un groupement hydrolysable. Lorsqu'on utilise une association comprenant l'huile et la résine définies ci-avant, la
10 proportion de résine est habituellement inférieure à 50 % du poids du mélange. La proportion d'huile ou d'association huile/résine organopolysiloxanique représente généralement 0,5 à 3 % du poids du prépolymère (a).

Dans ce qui suit on désignera par l'expression "composé
15 organosilicique" soit l'huile organopolysiloxanique soit l'association huile/résine organopolysiloxanique.

Le constituant (c) de la matière à mouler est formé par des charges. La quantité de charges utilisées peut atteindre 80 % du poids du mélange constituant la matière à mouler. Ces charges qui
20 peuvent être fibreuses ou pulvérulentes, sont notamment celles qui sont décrites dans le brevet français N° 2 029 114.

Plus généralement, on utilise des charges minérales de fine granulométrie telles que : des particules de mica, de talc, d'hydrosilicate de calcium du type Wollastonite, de carbonates de
25 calcium (calcite) et de magnésium (dolomie), d'alumine, d'hydrate d'alumine, de kaolin, de silice ; ou bien des microbilles de verre ou encore des fibres d'amiante ou de verre. Généralement la granulométrie des charges pulvérulentes est comprise entre 0,1 et 200 μ ; la longueur des fibres est habituellement inférieure à 5 mm. La
30 proportion de charges est de préférence comprise entre 10 et 75 %.

Comme charges qui conviennent tout particulièrement bien, on citera : la silice fondue et broyée dont la granulométrie est inférieure ou égale à 100 μ ; le carbonate de calcium (calcite) ou un mélange de carbonate de calcium avec un faible taux de dolomie dont la
35 granulométrie est inférieure ou égale à 100 μ ; des mélanges de

pareille silice ou de pareil(s) carbonate(s) avec des fibres de verre dont la longueur est inférieure ou égale à 0,8 mm, la proportion de silice ou de carbonate(s) dans lesdits mélanges pouvant varier entre 20 % et 80 % en poids.

05 Il peut être avantageux d'incorporer encore dans la matière à mouler un agent permettant d'améliorer le démoulage des articles encapsulés. C'est le cas notamment lorsque les cadences de production sont très élevées. Comme agent de démoulage on citera notamment les cires, naturelles ou synthétiques, les stéarates
10 métalliques, l'huile de ricin. Des mélanges d'agents de démoulage peuvent être utilisés. La proportion d'agent de démoulage, quand on choisit d'en utiliser un, représente au plus 4 % du poids de la matière à mouler.

La préparation de la matière à mouler utilisable dans le
15 procédé selon la présente invention peut s'effectuer de différentes manières. Il est ainsi possible d'incorporer en même temps dans le prépolymère à l'état solide l'initiateur radicalaire (éventuellement en mélange avec le composé organosilicique précité), les charges et éventuellement l'agent de démoulage, puis d'homogénéiser l'ensemble
20 par simple malaxage. Il doit être entendu que l'incorporation des charges peut être réalisée soit avant soit après l'introduction de l'initiateur radicalaire. Dans la première éventualité, on peut soit mélanger les charges au prépolymère préparé séparément, soit effectuer la prépolymérisation du bis-imide et de la polyamine en présence
25 desdites charges.

Une manière préférée d'opérer consiste à faire appel à un initiateur radicalaire en suspension dans une huile ou une association huile/résine organopolysiloxanique et à enchaîner les étapes suivantes :

30 . en opérant dans un mélangeur à poudre classique, on mélange le prépolymère avec la suspension initiateur/composé organosilicique en coulant ladite suspension sur le prépolymère à l'état solide ou sur le mélange, préparé préalablement, du prépolymère et de l'agent de démoulage, puis on incorpore les charges à l'ensemble
35 de la masse obtenue ;

. on procède ensuite à l'homogénéisation de la matière à mouler en opérant dans un malaxeur à vis extrudeuse. Des appareils de ce genre peuvent comporter une ou plusieurs vis sans fin et être équipés d'un système permettant d'effectuer un chauffage contrôlé de la zone de malaxage. Le chauffage peut être exercé de manière uniforme sur toute la longueur de la zone de malaxage, mais on peut également disposer plusieurs zones de chauffages contigües assurant à la zone de malaxage une température par exemple croissante dans le sens de progression de la matière. Un chauffage de la zone de malaxage à une température comprise entre 50° et 120°C et un temps de séjour de la matière à mouler dans ladite zone compris entre 2 et 10 minutes conviennent bien en général.

Pour des raisons de commodité, on peut mettre en oeuvre la suspension initiateur/composé organosilicique sous forme d'un mélange, préparé séparément, de ladite suspension avec un agent de dilution tel que par exemple une fraction de distillation du pétrole de bas point d'ébullition comme le white spirit. La proportion d'agent de dilution peut atteindre 50 % du poids de la suspension initiateur/composé organosilicique. Cette mesure permet d'obtenir une solution d'initiateur dans le composé organosilicique.

Après avoir été homogénéisée, la matière à mouler est soumise en général à une opération de broyage de manière à avoir une granulométrie comprise entre 30 et 6 000 μ environ.

La matière qui vient d'être décrite peut être moulée dans des conditions douces, c'est-à-dire à des températures comprises entre 130° et 200°C et sous des pressions de transfert comprises entre 20 et 60 kg/cm². Elle permet des cadences de moulage élevées et n'entraîne qu'un minimum d'effets de bavures.

Lors de l'opération d'encapsulation, qui s'effectue à une température supérieure au point de ramollissement du prépolymère et au point de décomposition de l'initiateur, le prépolymère se transforme en résine tridimensionnelle, conférant aux articles composites obtenus des propriétés mécaniques et une stabilité thermique élevées et supérieures à celles enregistrées jusqu'ici avec les résines époxydes ou silicones. Après moulage, ces articles peuvent

subir une post-cuisson de 4 à 48 h environ à une température pouvant atteindre 250°C.

La présente invention sera plus aisément comprise à l'aide de l'exemple suivant donné à titre non limitatif.

05 EXEMPLE :

A/ Préparation de la matière à mouler :

1. Matériaux :

1.1. Prépolymère :

Il est préparé par chauffage en masse à 150°C
10 d'un mélange de N,N'-4,4'-diphénylméthane bis-maléimide, de
diamino-4,4' diphénylméthane, d'acide maléique, d'acide
N,N'-4,4'-diphénylméthane bis-maléamique et d'acide
N-4-(amino-4'q)diphénylméthane monomaléamique. Le rapport molaire
bis-imide/diamine est égal à 2,5. La quantité totale d'acides présents
15 représente 2,3 % du poids du bis-imide engagé et elle se répartit
comme suivant : acide maléique 0,65 % ; acide bis-maléamique 1,2 % ;
acide monomaléamique 0,45 %. Ce prépolymère se ramollit à 70°C.
Lorsque l'on réticule ce prépolymère à 170°C, on trouve que sa
raideur, au bout de 5 minutes est de $3,6 \cdot 10^5$ N/m et, au bout de 15
20 minutes, de $1,5 \cdot 10^7$ N/m.

1.2. Mélange démoulant :

Il est préparé par mélange :

- . de deux agents de démoulage :
 - huile de ricin (1 partie en poids)
 - et stéarate de zinc (1 partie en poids)
- . avec du prépolymère (8 parties en poids).

25 Le mélange est fait par fusion de l'ensemble en
étuve pendant 30 minutes, puis broyage.

1.3. Solution d'initiateur radicalaire :

30 Elle est préparée par mélange à température
ambiante (20° à 25°C) des ingrédients suivants :

- . peroxyde de dicumyle (0,5 partie en poids)
- . peroxyde de ditertiobutyle (0,75 partie en poids)
- . composition organopolysiloxanique comprenant

- 05 70 % en poids d'une huile
diméthylpolysiloxanique dont les extrémités
sont bloquées par des groupements
triméthylsilyle (viscosité 300 cPo à 25°C) et
30 % en poids d'une résine
méthylpolysiloxanique constituée de motifs
triméthylsiloxy et SiO_2 (1 partie en poids)
et du white spirit (1 partie en poids).
- 10 1.4. Charges :
Elles sont constituées par un mélange :
de fibres de verre de 0,8 mm de longueur
commercialisées par la Société OWENS CORNING
FIBERGLAS sous la référence P 177 B (1 partie
15 en poids)
et de silice fondue commercialisée par la
Société GLASROCK sous la référence GP 71
(2 parties en poids).
2. Mélange des matériaux :
- 20 On opère à l'aide d'un mélangeur de poudres HENSCHEL
de 10 litres (vitesse de rotation : 1 800 tours/minute). Les
opérations suivantes sont effectuées, chaque opération durant environ
3 minutes :
- (i) on introduit dans le mélangeur 1 050 g de
25 prépolymère puis on ajoute 120 g de mélange démoulant ;
(ii) on coule ensuite sur la masse (i) 39 g de
solution d'initiateur radicalaire ;
(iii) puis on mélange les deux charges à l'ensemble
(i) + (ii).
- 30 3. Homogénéisation et broyage de la matière à mouler :
On utilise pour homogénéiser l'ensemble
(i) + (ii) + (iii) un malaxeur à double vis commercialisé par la
Société CREUSOT-LOIRE et connu sous l'appellation "type RCB". La vis
est logée dans un corps comprenant deux enveloppes cylindriques. Dans
35 la première enveloppe, qui correspond à la zone d'alimentation du

malaxeur, on fait circuler un fluide chauffé à 95°-100°C. Dans la seconde enveloppe, qui correspond à la zone de malaxage, on fait circuler un fluide chauffé à 100° - 110°C. La vitesse de rotation des vis est de 12 tours/minute. Le temps de séjour moyen de la matière dans le malaxeur est de l'ordre de 3 à 5 minutes.

A la sortie du malaxeur, on recueille une masse qui, après refroidissement, est broyée de manière à obtenir des grains dont la granulométrie s'établit comme suivant :

	60 à 100 μ :	34 %
10	100 à 500 μ :	40,8 %
	500 à 1 000 μ :	7,1 %
	1 000 à 2 000 μ :	10,4 %
	2 000 à 3 150 μ :	7,7 %

L'écoulement de la poudre à mouler obtenue a été étudiée selon la norme définie par l'EPOXY MOLDING MATERIALS INSTITUTE (EMMI 1-66). Ce test consiste à mesurer, après moulage par transfert, la longueur d'une empreinte en spirale remplie par la poudre. L'écoulement de la poudre à mouler obtenue est de 35 à 40 inches (pression : 70 kg/cm² ; température : 150° ; chargement avec des pastilles froides de poudres ayant un poids de 20 g et un diamètre de 25 mm).

B/ Moulages :

1. Un essai de moulage par transfert a été réalisé sans introduire des composants électroniques dans les cavités du moule. Cet essai a pour but d'illustrer le bon comportement de la matière à mouler seule dans le cadre de la technique d'encapsulation.

Le moule utilisé est un module de redresseur du type TO 126 constitué de 2 barrettes à 28 cavités. Ce moule comprend :
un canal central d'alimentation permettant de distribuer la matière à mouler dans les cavités ; sa longueur est de 125 mm et sa section de 13,5 mm² ;
et de part et d'autre dudit canal, 14 cavités de dimensions 11 x 7 x 3 mm (volume de 230 mm³) disposées les unes à côté des autres ; chaque

cavité est reliée au canal central par l'intermédiaire d'un orifice d'entrée ayant une section de 1,8 mm².

05 La matière à mouler a été mise sous forme de pastilles ayant un diamètre de 25 mm et un poids de 15 g et ces pastilles sont préchauffées 50 secondes environ par chauffage sous une fréquence de 40 MHz, pour obtenir une température à coeur de 90° à 100°C, avant d'être introduite dans le pot de transfert du moule.

10 Le remplissage des cavités par transfert de la matière à mouler s'effectue dans les conditions suivantes :

- . température du moule : 180° - 185°C
- . pression du transfert : 40 kg/cm²
- . durée du moulage : 2 minutes

15 On note que les cavités du moule sont correctement remplies et qu'il n'y a pas ou très peu d'effets de bavures.

Les articles obtenus ont été ensuite recuits pendant 24 h à 200°C (sous pression atmosphérique). Ils possèdent les

20 caractéristiques physico-mécaniques suivantes :

- résistance en flexion (norme ASTM D 790) ;
 - . à température ambiante : 8,7 kg/mm²
 - . à 200°C : 4,4 kg/mm²
- module en flexion (norme ASTM D 790) :
 - 25 . à température ambiante : 1 470 kg/mm²
 - . à 200°C : 1 210 kg/mm²
- coefficient de dilatation linéaire : 10 à 11.10⁻⁶ cm/cm/°C

2. On va décrire maintenant un essai d'encapsulation

30 de ferrites à l'aide de la matière à mouler préparée au paragraphe A/.

Le moule utilisé comprend 2 canaux d'alimentation situés de part et d'autre du pot de transfert de la matière à mouler. Ces canaux ont chacun une longueur de 80 mm et une section de 8,75 mm². Chaque canal alimente 5 cavités cylindriques

35 disposées les unes à côté des autres et présentant chacune une

longueur de 18,5 mm et un diamètre de 7,5 mm. Chaque cavité est reliée au canal d'alimentation par l'intermédiaire de 2 orifices d'entrée de section 1,2 mm². Chaque cavité reçoit une ferrite ayant une longueur de 12 mm et un diamètre de 4 mm.

- 05 La matière à mouler a été mise sous forme de pastilles (diamètre : 25 mm ; poids : 16 g) qui sont préchauffées 40 secondes environ par chauffage sous une fréquence de 40 MHz pour obtenir une température à coeur de 85° à 90°C.

Le remplissage par transfert des cavités

- 10 renfermant les ferrites s'effectue dans les conditions suivantes :
- . température du moule : 185°C
 - . pression du transfert : 45 kg/cm²
 - . durée du moulage : 2 minutes

Après un recuit de 24 h à 200°C, les ferrites

- 15 encapsulées ont été ensuite soumises à des cycles de chocs thermiques entre - 55°C et + 200°C ; chaque cycle s'établit comme suivant :
- . 10 minutes à - 55°C
 - . puis 10 minutes à température ambiante (20°-25°C)
 - . puis 10 minutes à + 200°C.

20

Aucune fissuration n'a été relevée après dix cycles.

REVENDECATIONS

05

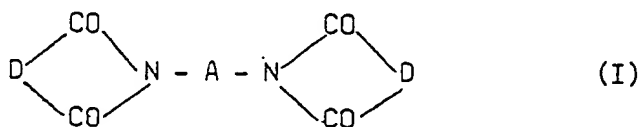
1/ Procédé d'encapsulation, en utilisant les méthodes de moulage par transfert ou par injection, d'au moins un composant électronique soit de type actif soit de type passif, ce procédé étant caractérisé en ce que la matière à mouler comprend en tout ou partie :

10

(a) un prépolymère thermodurcissable qui est préparé par réaction :

- d'un bis-imide de formule générale :

15



dans laquelle D représente un radical organique divalent contenant une double liaison oléfinique carbone-carbone et A est un radical

20

organique divalent possédant de 2 à 30 atomes de carbone,

- avec une polyamine de formule générale :



25

dans laquelle x est un nombre entier au moins égal à 2 et R représente un radical organique de valence x, la quantité de bis-imide étant de 0,55 à 25 moles par groupement molaire NH_2 apporté par la polyamine ;

(b) un initiateur de polymérisation radicalaires ;

et (c) des charges.

30

2/ Procédé selon la revendication 1), caractérisé en ce que la matière à mouler comprenant, comme prépolymère thermodurcissable, un prépolymère (a) répondant aux particularités suivantes :

a) il présente un point de ramollissement compris entre

35

50°C et 120°C ;

8) l'évolution du module de la raideur complexe dudit prépolymère en fonction du temps, lorsqu'il est soumis à une opération de réticulation à 170°C, est telle qu'au bout de 5 minutes, ledit module est compris entre 3.10^4 et 10^7 N/m et qu'au bout de 15
05 minutes, il s'élève à des valeurs comprises entre 3.10^5 et 3.10^7 N/m.

3/ Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 et 2, caractérisé en ce que le bis-imide est le N,N'-4,4'-diphénylméthane
10 bis-maléimide.

4/ Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que la polyamine est le diamino-4,4' diphénylméthane.

15 5/ Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 4, caractérisé en ce que l'initiateur de polymérisation radicalaire est mis en oeuvre sous forme de suspension ou de solution dans une huile organopolysiloxanique ou dans une association comprenant une huile et une résine organopolysiloxanique.

20 6/ Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en que l'initiateur est un peroxyde organique.

7/ Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce que la proportion de charges représente de 10 à 75 %
25 de poids du mélange constituant la matière à mouler.

8/ Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 7, caractérisé en ce que la matière à mouler contient, en outre, au moins
30 un agent de démoulage.

9/ Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la matière à mouler est préparée en incorporant en même temps dans le prépolymère à l'état solide : l'initiateur
35 radicalaire, éventuellement en suspension ou en solution dans l'huile

ou dans l'association huile/résine organopolysiloxanique, les charges et éventuellement l'agent de démoulage puis en homogénéisant l'ensemble par malaxage.

- 05 10/ Procédé selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisé en ce que la matière à mouler est préparée par enchaînement des étapes suivantes :

. en opérant dans un mélangeur à poudre classique, on mélange le prépolymère avec la suspension ou la solution

- 10 initiateur/composé organosilicique en coulant ladite suspension ou solution sur le prépolymère à l'état solide ou sur le mélange, préparé préalablement, du prépolymère et de l'agent de démoulage, puis on incorpore les charges à l'ensemble de la masse obtenue ;

. on procède ensuite à l'homogénéisation de la matière à

- 15 mouler en opérant dans un malaxeur à vis extrudeuse.

11/ A titre de produits industriels nouveaux les articles composites obtenus par encapsulation d'au moins un composant électronique soit de type actif soit de type passif à l'aide du procédé décrit à l'une

- 20 quelconque des revendications 1 à 10).